

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Ніжинського державного
університету імені Миколи Гоголя
(посада)

Самойленко О.Г.



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
**«Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси
в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах»**
(назва Проєкту)

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0380

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.02/0380 «Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених» протокол від «16 – 17» вересня 2020 року № 21.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту
Початок – 05.11.2020 р.
Закінчення – 2022 р.

Загальна вартість Проєкту, грн. 12 млн. грн. (дванадцять мільйонів гривень)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік: 2 млн. грн.
2-й рік 5 млн. грн.
3-й рік 5 млн. грн.

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 1;
кандидати наук 2;
інші працівники 4.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(І) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Грантоотримувач:

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
вул. Графська, 2, м. Ніжин, Чернігівська обл., 16600

Субвиконавець:

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

З'ясування природи фізичних явищ, що протікають у широкозонних оксидах металів при їх легуванні і відпалах, та розвиток теорії взаємодії інфрачервоного випромінювання з полікристалічними матеріалами.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Створення порошків, шарів та кераміки на основі ZnO, ZnMgO та ZrO₂.

З'ясування ролі домішок у модифікації властивостей цих матеріалів.

Розробка неруйнівних методик контролю їх оптичних та електрофізичних параметрів.

Розвиток теорії взаємодії інфрачервоного випромінювання з полікристалічними матеріалами.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

***Сучасний стан проблеми* (до 400 знаків)**

Створення твердих розчинів на основі оксидів металів з різною кристалічною будовою є доволі складним завданням. Проте такі матеріали демонструють унікальні структурні, оптичні та каталітичні властивості. Розвиток теоретичних уявлень щодо впливу домішок на нерівноважні рекомбінаційні процеси та електропровідність матриці, а також розробка технологічних підходів щодо їх виготовлення є актуальними.

***Новизна Проєкту* (до 400 знаків)**

Новизна проєкту полягає у розвитку теоретичних уявлень щодо процесів дифузії домішок, їх взаємодії, сегрегації та впливу на нерівноважні рекомбінаційні процеси та електропровідність матриці, а також теорії взаємодії інфрачервоного (ІЧ) випромінювання з полікристалічними матеріалами, що дозволить запропонувати неруйнівні методи контролю їх оптичних та електрофізичних параметрів.

***Методологія дослідження* (до 400 знаків)**

Для дослідження структурних, електричних і оптичних характеристик порошків, шарів та кераміки ZnO, MgO, ZnMgO, ZrO₂, використовувалися методи рентгенівської дифракції, комбінаційного розсіювання світла, електронного парамагнітного резонансу, ІЧ відбивання, люмінесценції. Розвинута теорія та розроблені програми для моделювання спектрів ІЧ-відбивання полікристалічних зразків.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) у поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

Протягом звітнього періоду були виготовлені порошки, полікристалічні шари та керамічні зразки на основі оксиду цинку, його твердого розчину.

Відібрано хімічні реактиви для виготовлення зразків на основі оксиду цирконію, а також придбано порошки оксиду цирконію чистотою > 99,9 % та каліброваним розміром частинок з метою використання останніх в якості стандарту під час досліджень властивостей порошків, які будуть синтезовані безпосередньо в наступних етапах проєкту. Виготовлено керамічні зразки нелегованого ZrO₂ з різним розміром зерен, а також шари, леговані германієм.

Показано, що в спектрі випромінювання нанопорошків, які мають тетрагональну структуру, домінують фіолетово-сині компоненти на відміну від блакитно-зеленого випромінювання мікрокристалічних порошків з моноклінною структурою. Показано, що порошки нелегованого

ZrO₂ мають тетрагональну структуру, якщо середній розмір частинок не перевищує 10 – 12 нм. Встановлено, що в полікристалічних шарах ZrO₂ стабілізація тетрагональної фази досягається за рахунок великої площі поверхні, яка призводить до появи напружень розтягу. Проте, при зростанні товщини шару відбувається перетворення тетрагональної фази в моноклінну. На прикладі домішки германію продемонстровано можливість одержання полікристалічних шарів Zr_{1-x}Ge_xO₂ товщиною до 500 нм з тетрагональною структурою. Показано, що при вмісті германію більше за 20 ат.% можливим є утворення аморфного, однорідного за хімічним складом, товстого шару, структура якого є стабільною у разі термічного відпалу за температури 550 – 600 °С. Продемонстровано, що відпал за більш високих температур сприяє розпаду фаз та утворенню аморфних або кристалічних включень чистого германію та оксиду цирконію. Визначено технологічні умови, що дозволяють одержати нанокристали германію, вбудовані в матрицю аморфного оксиду цирконію. Показано, що такі зразки мають перспективу застосування для створення елементів пам'яті на основі оксиду цирконію, легovanого германієм.

З'ясовано принципи і розроблено методику створення багатокомпонентної кераміки та керамічних шарів на основі оксидів цинку та магнію з певними структурними та оптичними властивостями. Досліджено ZnO і MgZnO методами дифракції рентгенівських променів, комбінаційного розсіювання світла, люмінесценції та її збудження, і зовнішнього ІЧ-відбивання. Проведено порівняння електрофізичних параметрів, одержаних шляхом моделювання спектрів відбивання, з електричними характеристиками, вимірними на постійному струмі.

Показано, що процес утворення гексагональної структури Zn_{1-x}Mg_xO обумовлений конкуренцією процесів формування гексагональної і кубічної фаз. Встановлено, що найбільша ширина забороненої зони гексагональної фази досягається для складу Zn_{0,8}Mg_{0,2}O, що відповідає граничній розчинності магнію (20 ат.%) в гексагональній фазі твердого розчину, а оптимальною температурою спікання є 1000 – 1050 °С.

Розроблено математичні моделі із адитивним і феноменологічним вкладом осциляторів у діелектричну проникність оптично-анізотропної кераміки ZnO, ZrO₂ і MgZnO, що дозволяє моделювати спектри ІЧ-відбивання за врахування впливу на систему вільних носіїв зарядів та якості підготовки та обробки поверхні кераміки. Показано, що наявність анізотропії та зв'язок плазмонів із довгохвильовими оптичними фононами призводить до прояву нових властивостей поверхневих збуджень, які суттєво відрізняються від властивостей у кубічних напівпровідниках: розчеплення спектра ІЧ-відбивання у високочастотній ділянці спектра, прояв анізотропії коефіцієнтів затухання фононної та плазмонної підсистем, відмінність значень коефіцієнта поперечного і поздовжнього оптичного фонона тощо.

Розроблено програми, що дозволяють моделювати та здійснювати дисперсійний аналіз спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання для оптично-ізотропних та оптично-анізотропних матеріалів ZnO, MgO, ZrO₂ тощо. Проведено дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання монокристалів та кераміки ZnO, MgO, ZrO₂. Виявлено складну залежність коефіцієнта відбивання від величини коефіцієнтів затухання фононної та плазмон-фононної підсистем. Показано добре узгодження даних щодо концентрації та рухливості вільних носіїв зарядів у монокристалах ZnO, визначених з аналізу спектрів ІЧ-відбивання, з даними, визначеними методом Холла.

Для оцінки електрофізичних параметрів кристалітів у кераміці проведено моделювання ІЧ-спектрів зовнішнього відбивання і їх співставлення з експериментальними. На основі дисперсійного аналізу експериментальних та теоретичних спектрів монокристалів і кераміки показано, що спектри відбивання для кераміки ZnO, ZrO₂ і MgZnO можна моделювати, використовуючи параметри, знайдені для монокристалів, використовуючи моделювання за врахування орієнтації $E \perp C$.

Встановлено, що шорсткість поверхні не впливає на ІЧ-спектри відбивання в діапазоні частот, вище частоти LO-фонона, яка є актуальною для оцінки електрофізичних параметрів кристалітів. Показано, що електрофізичні параметри полірованої та неполірованої кераміки, одержані моделюванням спектрів в цьому діапазоні, співпадають, що дозволяє їх оцінювати незалежно від шорсткості поверхні.

Електрофізичні параметри, одержані шляхом моделювання експериментальних спектрів, зіставлені з даними, одержаними з вимірів провідності на постійному струмі. Показано, що для

нелегованої кераміки вони добре узгоджуються, що підтверджує застосовність методу ІЧ-спектроскопії для визначення електрофізичних параметрів кераміки.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Вибір широкозонних оксидів ZnO, ZnMgO та ZrO₂ визначається перспективністю їх застосування для створення ультрафіолетових детекторів та світловипромінюючих приладів, детекторів жорсткого випромінювання, каталізаторів, варисторів тощо. Очікуваними перевагами запропонованих матеріалів та структур на їх основі є спрощений спосіб їх виготовлення за допомогою нескладного обладнання, а також адаптація запропонованої методики неруйнівного контролю параметрів матеріалів для визначення електрофізичних параметрів полікристалічних зразків, зокрема, з урахуванням шорсткості поверхні та неупорядкованості кристалографічної орієнтації кристалітів.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

1) запропоновані технологічні підходи для створення матеріалів на основі оксидів металів з необхідними властивостями;

2) запропоновані неруйнівні методи контролю взаємозв'язку між технологічними параметрами та структурними, оптичними та електричними властивостями матеріалів;

3) розроблена методика одержання механічностійких та щільно упакованих керамічних зразків ZnO і MgZnO.

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Одержані результати можуть бути корисними у разі створення ультрафіолетових фотоприймачів та джерел випромінювання, детекторів високоенергетичного випромінювання, варисторів, газових сенсорів, каталізаторів різних реакцій, паливних комірок та інших альтернативних джерел енергії (наприклад, пристроїв для одержання водню), механічно-стійких керамічних виробів, шарів для механічного захисту поверхонь, а також матеріалів з бактерицидними властивостями та придатних для застосування в стоматології.


Крім цього, методологія на основі неруйнівних методів досліджень, яка дозволяє встановити взаємозв'язок між технологічними параметрами та різними характеристиками матеріалів, може бути впроваджена у виробництво порошків і кераміки та приладів на їх основі.

Можливими споживачами результатів наукових розробок є НАН України, Міністерство оборони України, Мінекономіки України, Міністерство освіти і науки України, лабораторії та центри, які беруть участь у розробці та виробництві порошків та кераміки.

За звітний період виконавцями проєкту опубліковано наступні наукові праці:

1. Melnichuk O., Melnichuk L., Korsunsk N., Khomenkova L., Venger Ye. Surface polariton in optical-anisotropic Mg_xZnO_{1-x}/6H-SiC structures» // Functional Materials. – 2020. – Vol. 27, N 3. – P. 559 – 566. doi.org/10.15407/fm27.03.559.
2. Markevich Iryna, Igor P Vorona, Valentyna Nosenko, Olexandr Kolomys, Victor Strelchuk, Tetyana Stara, Lyudmyla Borkovska, Volodymyr Bondarenko, Olexandr V Melnichuk, Lyudmyla Melnichuk, Nadiia O Korsunsk Mn Distribution in ZnO: Mn Ceramics: Influence of Sintering Process and Thermal Annealing // ECS Journal of Solid State Science and Technology . – 2020. – Vol. 9, N10. – P. 103001.

Науковий керівник Проєкту



Мельничук О.В.